

RO/KR 31.03.2004



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0093184
Application Number

출원년월일 : 2003년 12월 18일
Date of Application DEC 18, 2003

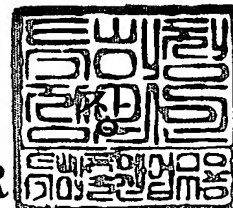
출원인 : (주)삼신크리에이션
Applicant(s) SAMSHIN CREATION CO., LTD.

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2004 년 03 월 31 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.12.18
【발명의 명칭】	전기화학소자용 복합막, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학 소자
【발명의 영문명칭】	A complex membrane for electrochemical device, manufacturing method and electrochemical device having the same
【출원인】	
【명칭】	(주)삼신크리에이션
【출원인코드】	1-2001-045432-5
【대리인】	
【성명】	이상용
【대리인코드】	9-1998-000451-0
【포괄위임등록번호】	2002-027046-1
【대리인】	
【성명】	김상우
【대리인코드】	9-2000-000210-2
【포괄위임등록번호】	2002-027047-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	천석원
【성명의 영문표기】	CHUN, Suk-Won
【주민등록번호】	600401-1036919
【우편번호】	463-748
【주소】	경기도 성남시 분당구 분당동 34 셋별마을 라이프아파트106동 307호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박종수
【성명의 영문표기】	PARK, Jong-Su
【주민등록번호】	630620-1273313

【우편번호】	130-775
【주소】	서울특별시 동대문구 청량리1동 한신아파트 108동 1303호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조성무
【성명의 영문표기】	JO, Seong-Mu
【주민등록번호】	590817-1067638
【우편번호】	110-522
【주소】	서울특별시 종로구 명륜동2가 236 아남아파트 201동 308호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이화섭
【성명의 영문표기】	LEE, Hwa-Seop
【주민등록번호】	450320-1005811
【우편번호】	135-100
【주소】	서울특별시 강남구 청담동 60 삼성청담공원아파트 103동 601호
【국적】	KR
【우선권주장】	
【출원국명】	KR
【출원종류】	특허
【출원번호】	10-2003-0039239
【출원일자】	2003.06.17
【증명서류】	첨부
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이상용 (인) 대리인 김상우 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	9 면 9,000 원
【우선권주장료】	1 건 26,000 원
【심사청구료】	10 항 429,000 원

【합계】	493,000 원
【감면사유】	중소기업
【감면후 수수료】	259,500 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 중소기업기본법시행령 제2조에 의 한 중소기업에 해당함을 증명하는 서류_2통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬이차전지와 같은 전기화학소자에 이용될 수 있는 복합막, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것으로서, 본 발명의 전기화학소자용 복합막은 폴리올레핀계 미세다공성 막; 및 상기 폴리올레핀계 미세다공성 막의 일면 이상에 접합되며, 나노섬유로 이루어진 웹상의 다공성 막;을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 복합막은 전해액을 균일하게 흡수할 수 있으므로 전기화학소자에 사용시 전지의 성능이 크게 향상될 뿐만 아니라, 기계적 강도가 우수하고 전극과의 결합력이 양호하여 전지 제조의 공정속도를 증대시킬 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

복합막, 나노섬유, 웹, 전기방사, 폴리올레핀

【명세서】

【발명의 명칭】

전기화학소자용 복합막, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자{A complex membrane for electrochemical device, manufacturing method and electrochemical device having the same}

【도면의 간단한 설명】

본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

도 1은 본 발명의 전기화학소자용 복합막을 구성하는 나노섬유로 이루어진 웹상의 다공성 막을 제조하기 위한 전기방사장치의 구성을 개략적으로 도시하는 단면도.

도 2는 본 발명의 전기화학소자용 복합막을 구성하는 나노섬유로 이루어진 웹상의 다공성 막을 제조하기 위한 수직형 전기방사장치의 구성을 개략적으로 도시한 수직형 전기방사장치 구성도.

<도면의 주요 참조부호에 대한 설명>

10...용액공급부 11...용액분배부 12...방사노즐팩

12a...방사노즐 14...전압인가부 15a, 15b...제트스트림 제어부

16a, 16b...스트림 유도부 17...컬렉터 18...공기주입부

19...용매배기부 20...집적 대상물

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <9> 본 발명은 리튬이차전지와 같은 전기화학소자에 이용될 수 있는 복합막, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것이다.
- <10> 최근, 전자기기의 소형화, 박형화 및 경량화가 급속도로 이루어지고 있으며, 특히 사무 자동화 분야에 있어서는 데스크탑형 컴퓨터에서 랩탑형, 노트북형 컴퓨터로 소형 경량화되고 있다. 또한, 전자 수첩, 전자스틸 카메라 등이 출현하면서 종래의 하드디스크, 플로피디스크의 소형화와 더불어 새로운 소형 메모리미디어인 메모리카드의 연구도 진행되고 있다.
- <11> 이와 같은 전자기기의 경박단소화 경향에 맞추어 이들에게 전력을 공급하는 전기화학소자에 대해서도 고성능화가 요구되고 있는데, 이러한 요구에 가장 잘 부합하는 전지가 리튬이차전지이다.
- <12> 리튬이차전지는 전해질 구성형태에 따라 액체 전해질로 이루어진 리튬이온전지와, 고체 혹은 겔 고분자 전해질로 이루어진 리튬고분자전지로 구별되고 있으며, 전지별로 고분자 재질과 구조가 다른 분리막을 사용한다.
- <13> 리튬이온전지는 폴리에틸렌[poly(ethylene):PE], 폴리프로필렌[poly(propylene):PP]과 같은 단독중합체나, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 공중합체로 이루어진 폴리올레핀계 고분자로 제조된 미세다공성 필름을 분리막으로 사용하고 있다. 분리막은 필요에 따라 단층구조로 이루어지거나 또는 PE/PP, PP/PE/PP

와 같이 다층구조로 형성된다. 그러나, 폴리올레핀계 분리막은 전해액과 친화성이 없기 때문에 액체 전해질의 누액으로 캔 이외의 다양한 형태의 전지를 제조할 수 없는 단점이 있다.

<14> 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 함침된 전해액과 친화성을 갖는 겔형 고분자 전해질막이 제안되었다.

<15> 겔형 고분자 전해질막은 폴리비닐리덴플루오라이드[poly(vinylidene fluoride);PVDF]계, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르 프로필렌 [poly(vinylidenefluoride)-co-(hexafluoropropylene);P(VDF-HFP)]공중합체, 폴리아크릴로니트릴[poly (acrylonitrile);PAN]계, 폴리에틸렌옥사이드[poly(ethylene oxide);PEO]계, 아크릴레이트[acrylate]계 등의 고분자로부터 상전이(phase inversion)법, 용액캐스팅(solution cating)법, 내부가교(in-situ crosslinking)법, 용융(hot melting)법 등을 이용하여 제조된다.

<16> 상전이법에 의한 PVDF계 겔 고분자 전해질의 제조방법으로는 벨코아(Bellcore)사[현재, 텔코디아 테크놀로지스(Telcordia Technologies)사]의 공정기술이 대표적이다. 즉, 미국특허 제5,456,000호 및 제6,322,923호에는 디부틸프탈레이트(dibuthyl phthalate;DBP)가소제가 첨가된 P(VDF-HFP) 공중합체의 고분자막을 제조한 다음, 이 막을 음극과 양극 사이에 삽입하여 라미네이션시키고, 이어서 가소제 추출공정을 거쳐 막을 다공화시키고 건조한 후, 무수분위기하에서 전해액 주입공정을 거쳐 셀을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

<17> 또한, 미국특허 제5,429,891호에는 P(VDF-HFP) 공중합체에 실리카 무기충진재와, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 또는 글리세롤 트리메타크릴레이트(glycerol

trimethacrylate)와 같은 가소제를 함께 투입하여 필름 캐스팅한 후 건조하고, 전자 빔을 조사하여 3차원 가교결합시키므로써 전해질 막을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

- <18> 또한, 대한민국 공개특허 제2002-0069601호에는 PVDF 또는 P(VDF-HFP) 공중합체, 다공성 실리카 및 가소제를 아세톤에 용해시킨 다음 PET 필름 위에 도포하여 건조하고, 가소제를 추출하여 다공성 고분자막을 형성시키고, 이어서 고분자막 위에 니트릴계 열경화성 고분자를 도포 혹은 적하하여 막을 제조한 다음, 막을 음극과 양극 사이에 위치시킨 후 열과 압력을 가해서 음극/고분자막/양극을 일체화시킨 겔 고분자 전해질의 제조방법이 개시되어 있다.
- <19> 그러나, 이러한 겔형 고분자 전해질은 막의 기계적 강도가 낮아 전지제조과정에서 공정 속도를 증가시키는데 한계가 있을 뿐만 아니라, 가소제 추출공정이 추가되는 등 전지의 제조공정이 복잡하고, 분리막 내로 전해액이 불균일하게 침투되는 문제점이 있다.
- <20> 이러한 문제점을 개선시키기 위하여, 폴리올레핀계 다공성 막을 강도지지층으로 하고, 지지층 막의 양면, 또는 단면에 전해질 흡수층으로 PVDF계 고분자를 도포, 또는 적층시킨 다성분계 복합 고분자 전해질 막이 제안되었다.
- <21> 예를 들어, 미국특허 제5,681,357호, 미국특허 제5,688,293호 및 미국특허 제5,716,421호에는 폴리올레핀계 다공성 분리막을 중합 조성물에 침지하거나 코팅시켜 복합하이브리드 전해질을 제조하고, 패키징 공정중 가한 열과 압력으로 중합 조성물이 중합되면서 전극과 결합되는 제조방법이 개시되어 있다. 그러나, 패키징 공정중 가한 열과 압력은 전지의 패키징을 손상시킬 뿐만 아니라, 큐어링중 조성물로부터 가스가 발생하는 문제점이 있다.

- <22> 또한, 미국특허 제5,853,916호에는 다공성 겔화 PVDF계 고분자 층과 미세다공성 비겔화 고분자 층을 서로 적층하여 제조한 다층 고분자 겔 전해질이 개시되어 있다. 그러나, 이러한 다공성 겔화 막은 기공도가 낮기 때문에 전해질 함유율을 높일 수 없는 문제점이 있다.
- <23> 또한, 대한민국 공개특허 제2000-0077418호에는 음극과 양극에 각각 전해질을 도포하고, 그 사이에 폴리올레핀계 분리막, 즉 다공성 폴리에틸렌(PE) 필름 혹은 폴리에틸렌/폴리프로필렌(PP)으로 이루어진 2층 구조의 다공성 필름을 삽입시켜 고분자 전해질의 낮은 기계적 강도를 개선하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 전극에 도포된 겔 전해질은 수분에 민감하게 반응하기 때문에 무수분위기 하에서 공정을 진행시켜야하는 문제점이 있으며, 전극 양쪽에 모두 겔 전해질층을 도포하여야 하기 때문에 박형의 전지를 제조하기 어렵다.
- <24> WO 99/54953호에는 아세톤과 n-메틸피롤리돈(NMP;n-methyl pyrrolidone) 혼합용매에 리튬혼합물을 함유하고있는 고분자 현탁용액, 예를들면 리튬포스포헥사플루오라이드(LiPF₆; lithiumphosphohexafluoride)와 같은 리튬염을 함유하고있는 폴리에틸렌옥사이드(PEO;polyethylene oxide) 현탁용액, 리튬염을 함유하고있는 폴리플루오라이드(PVDF;polyvinylidene fluoride) 현탁용액, 또는 리튬염을 함유하고있는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA;polymethyl methacrylate) 현탁용액을 미세다공성 폴리프로필렌(PP) 필름이나 PP/PE/PP로 이루어진 다층구조의 미세 다공성 라미네이트 필름에 코팅한 후 건조하여 복합 고분자 전해질을 제조하고, 제조된 복합 고분자 전해질 막을 양극과 음극의 전극사이에 위치시킨 다음 이들을 유기 전해액 용액에 침지시켜 최종적으로 전지를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 복합 고분자 전해질중 코팅한 고분자층이 입자상이기 때문에 유기 전해액 흡수시간이 오래 걸리고, 함침에 따른 불균일한 겔화층이 형성되는 문제점이 있다.

- <25> 이와 같이, 강도 지지층에 PVDF계 겔화 고분자층을 도포하거나 막 형태로 적층, 접합하여 구성시킨 종래의 복합 다성분계 분리막은 도포한 전해질 흡수층이 내부기공을 가지고 있지 않아 전해질을 주입시 흡수속도가 낮을 뿐만 아니라, 전해질의 불균일한 흡수로 인하여 전지 성능이 저하되는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <26> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 전해액을 균일하게 흡수하여 전기화학소자에 사용시 전지의 성능이 크게 향상될 뿐만 아니라, 기계적 강도가 우수하고 전극과의 결합력이 양호하여 전지 제조의 공정속도를 증대시킬 수 있는 전기화학소자용 복합막, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자를 제공하는데 있다.

【발명의 구성】

- <27> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리올레핀계 미세다공성 막; 및 상기 폴리올레핀계 미세다공성 막의 일면 이상에 접합되며, 나노섬유로 이루어진 웹상의 다공성 막; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 복합막을 제공한다.
- <28> 본 발명에 따른 전기화학소자용 복합막에 있어서, 폴리올레핀계 미세다공성 막은 폴리에틸렌계 고분자 또는 폴리에틸렌계 고분자로 이루어진 일층 이상의 막을 사용하는 것이 바람직하고, 미세다공성 폴리올레핀 막의 두께는 5 ~ 50 μ m이고, 공극율은 30 ~ 80%인 것이 바람직하다.
- <29> 본 발명에 따른 전기화학소자용 복합막에 있어서, 웹상의 다공성 막을 이루는 나노섬유의 직경은 50 내지 2,000nm인 것이 바람직한데, 이러한 나노섬유는 폴리비닐리덴

플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르 프로필렌 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 클로라이드-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리우레탄, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 또는 이들의 혼합물로 제조될 수 있다.

<30> 본 발명에 따른 전기화학소자용 복합막은 (a) 폴리올레핀계 미세다공성 막을 준비하는 단계; (b) 상기 폴리올레핀계 미세다공성 막의 일면 이상에 나노섬유로 이루어진 웹상의 다공성 막을 적층하는 단계; 및 (c) 상기 (b)단계의 결과물에 소정의 압력과 온도를 가하여 상기 폴리올레핀계 미세다공성 막과 웹상의 다공성 막을 접합시키는 단계;로 제조된다. 웹상의 다공성 막은 미세다공성 분리막의 일면에 전기방사법으로 고분자 용액을 직접방사하여 형성할 수 있다.

<31> 이하 본 발명의 전기화학소자용 복합막, 그 제조방법 및 이를 구비한 전기화학소자에 대하여 구체적으로 설명한다.

<32> 본 발명의 전기화학소자용 복합막은 폴리올레핀계 미세다공성 막을 구비하는데, 이는 복합막의 강도를 지지하는 역할을 한다. 강도 지지층 막으로서 요구되는 첫 번째 성질은 기계적 강도이다. 즉, 양극과 음극의 단락방지를 위하여 뚫림 혹은 관통(puncture)강도가 높아야하고, 전지 제조공정 속도를 증가시키기 위하여 인장강도가 높아야하며, 막의 열수축과 같은 열변형율이 작아야한다. 또한, 전지의 폭발과 같은 안정성 문제를 고려한다면, 지지체로서의 막 구성은 특정한 온도에서 기공이 폐쇄될 수 있도록 작동정지(shut down) 기능을 갖는 것이 바람직하다. 여기서, 섯다운 기능이란, 전지의 물리적 손상, 내부 결함 또는 과충전에 따른 단락으로부

터 발생할 수 있는 열적폭주를 제어하기 위한 수단으로서, 특정온도(90~120℃)에서 공극이 대부분 폐쇄됨으로써 이온 혹은 전류흐름이 차단되는 기능을 말한다. 이러한 기능을 수행할 수 있는 막 형성 재료로서 폴리올레핀계 고분자가 적합하다. 예를 들면, PP/PE/PP 막의 경우, PE 층이 특정한 온도에서 용융되어 기공이 폐쇄되기 때문에 섯다운 기능을 갖추게 된다. 본 발명의 복합막에 사용되는 폴리올레핀계 고분자로는 폴리에틸렌계 고분자 또는 폴리에틸렌계 고분자가 적합하며, 예를 들어, 일축 혹은 이축연신한 PE 단독막, PP 단독막, PE/PP 2층 구조막, PP/PE/PP 3층 구조막, 혹은 PE와 PP로 이루어진 복합 다층구조를 갖는 폴리올레핀계 다공성 막 필름 또는 부직포, 필름 위에 동종의 부직포를 라미네이트한 복합 구성물, 폴리아미드계 다공성 막 필름 혹은 부직포, 또는 폴리에스테르계 다공성 막 필름 혹은 부직포 등이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 양전극간의 단락방지를 위하여 섯다운 기능을 갖는 PE 단독막, PE/PP 2층 구조막, PP/PE/PP 3층 구조막의 다공성 폴리올레핀계 막 필름을 사용한다. 이러한 폴리올레핀계 미세다공성 막은 유럽특허 제1,146,577호, 미국특허 제6,368,742호, 미국특허 제5,691,077호, 미국특허 제6,180,280호, 미국특허 제5,667,911호, 미국특허 제 6,080,507호에 개시된 종래의 방법중 한가지 방법으로 제조된 막이 제공될 수 있다. 본 발명의 폴리올레핀계 미세다공성 막으로는 시판되는 폴리올레핀계 미세 다공성 필름을 사용할 수 있다. 예를들면, Celgard사의 Celgard 필름(PE막, PP막, PP/PE/PP 삼중층막) 혹은 아사히카자에이(Asahi Kasei)사의 Hipore 필름(PE), Tonen/ExxonMobil사의 Setela 필름(PE), Entek International사의 Teklon 필름(PE)등이 강도지지층 역할을 하는 폴리올레핀계 미세다공성 막으로 제공될 수 있다.

<33> 본 발명의 복합막에서 사용되는 폴리올레핀계 미세다공성 막의 두께는 5 ~ 50 μ m, 공극율(porosity, 기공도)[공극률(porosity(%))=1-(막의 겉보기 밀도/수지밀도)x100]은 30 ~ 80%인 것이 바람직하다. 또한, 인장강도는 기계적 방향(MD)으로 700kg/cm² 이상, 횡방향(CD)으

로 150kg/cm² 이상, 뚫림강도는 밀(mil, 1mil=25.4 μ m)당 200g이상, 수축율은 100℃에서 1시간 동안 10%미만, 평균기공크기는 0.005 ~ 3 μ m의 물리적 특성과 전기저항이 130 ~ 185℃에서 10,000 Ω -cm²이상인 전기적 특성을 갖는 것이 전기화학소자용으로 사용하기에 특히 적합하다.

- <34> 전술한 폴리올레핀계 미세다공성 막의 일면 또는 양면에는 나노섬유로 이루어진 웹상의 다공성 막이 접합된다.
- <35> 나노섬유로 이루어진 웹사의 다공성 막은 폴리비닐리덴 플루오라이드[poly(vinylidene fluoride); PVDF], 혹은 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르 프로필렌 공중합체 [poly(vinylidene)-co-(hexafluoropropylene); P(VDF-HFP)], 혹은 이들의 복합조성물, 또는 폴리아크릴로니트릴[poly(acrylonitrile); PAN], 폴리비닐리덴 클로라이드-아크릴로니트릴 공중합체[poly(vinylidene)-co-(acrylonitrile); P(VDF-AN)], 폴리에틸렌옥사이드[poly(ethylene oxide); PEO], 폴리우레탄[poly(urethane); PU], 폴리메틸아크릴레이트[poly(methylacrylate)], 폴리메틸메타크릴레이트[poly(methyl methacrylate); PMMA], 폴리아크릴아미드 [poly(acrylamide); PAA], 폴리비닐클로라이드[poly(vinyl chloride); PVC], 폴리비닐아세테이트 [poly(vinylacetate); PVAc], 폴리비닐피롤리돈[poly(vinylpyrrolidone)], 폴리테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(polytetraethylene glycol diacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴 레이트[poly(ethylene glycol dimethacrylate); PEGDMA], 아크릴레이트[acrylate]계 혹은 이들의 공중합체, 셀룰로오스(cellulose), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 또는 상기 고 분자의 복합물로 이루어진 고분자(바람직하게는 전극의 바인더와 동질의 고분자인 PVDF계 고분 자, 혹은 이를 포함하는 복합 고분자) 용액을 전기방사(electrospinning 또는 electrostatic spinning)하여 얻을 수 있다. 고분자 용액 제조시 결과물의 기계적 강도를 높이기 위하여 실리 콘옥사이드(SiO₂), 티타늄옥사이드(TiO₂), 알루미늄옥사이드(Al₂O₃), BaTiO₃, LiO₂, LiF, LiOH,

LiN, BaO, Na₂O, MgO, Li₂CO₃, LiAlO₃, PTFE, 혹은 이들의 혼합물과 같은 충전재를 고분자 용액에 추가할 수 있다. 충전재의 양은 무게비로 구성 고분자 대비 20% 미만으로 하는 것이 바람직하다.

- <36> 전기방사법의 기본적 메카니즘은 이미 여러 문헌에 소개되고 있다 ([J.M.Deitzel, J.D.Kleinmeyer, J.K.Hirvonen, N.C.Beck Tan, Polymer 42, 8163-8170(2001)], [J.M.Deitzel, J.D.Kleinmeyer, D.Harris, N.C.Beck Tan, Polymer 42, 261-272(2001)], [Y.M.Shin, M.M.Hohman, M.P.Brenner, G.C.Rutledge, Polymer 42, 9955-9967(2001)]).
- <37> 전기방사법의 기본원리에 대하여 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- <38> 전기방사는 수천 내지 수만볼트의 양극성[(+)] 혹은 음극성[(-)]의 고전압을 직접 인가하여 고분자 용액을 하전시킨 후, 하전된 용액을 캐피러리형 노즐을 통하여 공기층으로 토출시키고, 토출된 하전 필라멘트는 공기층에서 인접 필라멘트간 상호반발등으로 연신 및 분기를 거치면서 수십 나노미터 내지 수천 나노미터의 직경을 갖는 극세섬유가 제조되는 방사방법이다. 이때, (+) 혹은 (-) 전하로 대전된 극세섬유는 전위차를 갖도록 접지되거나, 혹은 반대 극성으로 대전된 컬렉터 위에 집적됨으로써 웹 구조의 다공성 막이 제조된다[P.K. Baumgarten, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 36, No. 1, 71(1971); G.Taylor, Proc. Roy. Soc. London A, 313, 453(1969); D.H. Reneker, A.L. Yarine, H. Fong, and S. Koombhongse, J Applied Physics, 876(190, 909(2000); J. Doshi and D.H. Reneker, J. Electrostatics, 35, 151(1995)].
- <39> 이러한 전기방사법을 구현하는 전기방사장치의 예가 대한민국 특허 출원번호 제 10-2002-48594호에 자세히 기재되어있다. 첨부한 도 1을 참조하여 전기방사장치를 설명하면 다음과 같다.

<40> 전기방사장치는 섬유원료가 되는 고분자 물질이 용해된 용액을 공급하기 위한 용액공급부(10); 상기 용액공급부로부터 용액을 공급받아 필라멘트 형태로 토출하게 되는 복수개의 방사노즐(12a)로 이루어지는 방사노즐팩(12); 상기 방사노즐팩으로 소정의 전압을 인가하여 상기 용액을 하전시키는 전압인가부(14); 상기 방사노즐팩을 사이에 두고 대칭을 이루며 설치되고, 상기 하전 필라멘트와 동일한 극성으로 인가 혹은 대전되도록 전압이 인가되어 노즐에서 토출된 제트 필라멘트가 균일한 방사상태를 갖도록 하는 한편, 하전 필라멘트의 하부 집적면을 제어하도록 하는 제트스트림 제어부(15a, 15b); 상기 방사노즐팩과 소정의 이격거리를 두며 하측에 설치되며, 상기 하전 필라멘트와 전위차가 발생되도록 접지설계되어 상기 방사노즐로부터 토출되는 하전 필라멘트가 그 상면에 집적되도록 하는 컬렉터(17); 상기 컬렉터로 토출되는 하전 필라멘트 스트림을 둘러싸도록 설치되는 한편, 필라멘트의 집적방향을 유도하여 균일한 적층이 되도록 설치된 다공의 스트림 유도부(16a, 16b); 상기 하전 필라멘트에 함유된 용매의 휘발도를 높이도록 상기 방사노즐팩과 컬렉터 사이의 공기층에 공기를 주입하기 위한 공급 원형 튜브관부(18); 및 상기 방사노즐팩과 컬렉터 사이의 공기층으로부터 용매를 흡입하여 배기하기 위한 배기 원형 튜브관부(19);를 포함한다.

<41> 공기층에서 분기되어 극세화된 하전 필라멘트는 컬렉터 위에 집적되거나, 혹은 컬렉터 위에 설치된 필름(20)이나 그라싱지 위에 집적될 수 있다.

<42> 이렇게 집적된 웹상의 다공성 막을 구성하는 나노섬유는 직경이 50 내지 2,000nm인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 50 내지 1,500nm이다. 섬유직경이 지나치게 크면 중량대비 비표면적이 적어지고 이에 따라 막을 구성하는 기공 크기가 커지므로 전해액의 함유능 부족으로 누액이 발생할 수 있다.

- <43> 폴리올레핀계 미세다공성 막의 일면 또는 양면에 접합된 웹상의 다공성 막은 전해질을 균일하게 충분히 흡수하여 전기화학소자의 성능을 크게 향상시킬 수 있으며, 전극과의 결합력 또한 우수하여 공정속도를 향상시키게 된다. 웹(web)상의 다공성 막의 두께는 $50\mu\text{m}$ 이하가 바람직한데, 최종적으로 제조하고자 하는 복합막의 총 두께를 고려하여 설정해야 하지만, 막이 지나치게 두꺼우면 얇은 전기화학소자를 제조하기 어렵다. 웹상의 다공성 막의 기공도는 60 ~ 95%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직한 기공도는 65 ~ 90%이다. 웹상의 다공성 막의 평균흐름 기공크기(MFPS)는 $0.01 \sim 3\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직한 평균흐름 기공크기는 $0.05 \sim 2\mu\text{m}$ 이다. 기공크기가 지나치게 작으면 전해액 함침시 전해액의 흡수속도가 느리고, 기공크기가 지나치게 크면 전해액의 누액현상이 일어날 수 있다.
- <44> 복합막을 구성하는 웹상의 다공성 막의 기계적 강도는 기계적 방향(MD)의 인장강도가 50kgf/cm^2 ($1\text{kgf/mm}^2=9.8\text{MPa}$) 이상이고, 횡방향(CD)의 인장강도가 20kgf/cm^2 이상으로 높을수록 바람직하다. 특히, 막의 강도와 형태안정성을 부여하기 위하여 가압률을 통과시키는 것이 바람직하다. 가압은 $0.1\sim 10\text{kgf/cm}$ 의 압력범위에서 행한다. 가압 후 막의 두께 감소비는 10~60%로 하는 것이 바람직하다. 한편, 가압된 막은 추가적으로 연신단계를 거칠 수 있다. 연신은 일축 혹은 이축연신하여, 총 연신비를 1 ~ 20배로 하는 것이 바람직한데, 더욱 바람직한 연신비는 2~10배이다.
- <45> 이렇게 제조된 웹상의 다공성 막을 폴리올레핀계 미세다공성 막의 일면 또는 양면에 적층시킨 다음, 소정의 압력과 온도를 가하는 라미네이션 과정을 거쳐 두 막을 서로 접합시키므로써 본 발명의 전기화학소자용 복합막을 제조한다. 라미네이션은 선행 가압하중이 $0.1\sim 30\text{kgf/cm}$ 이고, 구성 고분자의 용융점보다 $3\sim 30^\circ\text{C}$ 낮은 온도에서 행하는 것이 바람직하다.

가압중 온도가 높으면, 막이 용융되고, 압력이 지나치게 높으면 기공도가 감소하여 바람직하지 않다. 웹상의 다공성 막은 폴리올레핀계 미세다공성 막 위에 직접 전기방사하여 웹상의 다공성 막을 적층시킨 후, 상기와 같은 조건으로 라미네이션시켜 형성할 수 있다. 이때, 폴리올레핀계 미세다공성 막은 컬렉터와 함께 이송시키거나, 컬렉터의 상면으로부터 1cm 이내로 이격, 통과시키면서 집적시킬 수 있다.

<46> 이렇게 제조된 전기화학소자용 복합막은 웹상의 다공성 막/폴리올레핀계 미세다공성 막으로 이루어진 2층 구조의 복합막, 웹상의 다공성 막/폴리올레핀계 미세다공성 막/웹상의 다공성 막으로 이루어진 3층 구조의 복합막, 또는 웹상의 다공성 막과 폴리올레핀계 미세다공성 막이 교대로 적층되어 3층 이상으로 적층된 다층 복합막일 수 있다. 복합막의 기공도는 40% 이상이 바람직하는데, 기공도가 낮으면 전해액의 함침율이 낮아져 고성능 전지용 분리막으로 사용하기에 적합치 않게 된다.

<47> 복합막의 전체 두께는 5 ~ 70 μm 로 하는 것이 바람직하다. 막의 두께가 5 μm 보다 얇으면 필름강도가 약하여 전지제조 공정상 문제가 될 수 있고, 70 μm 보다 두꺼우면 이온전도성이 떨어질 수 있다. 더욱 바람직한 두께는 10 ~ 30 μm 이다. 인장강도는 기계적 방향으로 1000kg/cm² 이상, 횡방향으로 100kg/cm² 이상인 것이 바람직하다. 평균흐름 기공크기는 0.01 ~ 1.5 μm 인 것이 바람직하다.

<48> 전술한 방법으로 제조된 복합막은 예를 들어 일반적인 전지제조공정에 따라 리튬이차전지용 전해질막으로 이용될 수 있으며, 리튬이차전지와 같은 전기화학소자를 제조하는데 사용된다. 복합막은 양극과 음극 사이에 개재되어 라미네이션 공정을 거쳐 전극과 막이 일체화된 전극 구조체를 형성하며, 이를 전지 케이스에 넣은 후 유기 전해액을 주입, 밀봉하여 전기화학소자를 제조한다. 이때, 웹상의 다공성 막은 전해액과의 친화성으로 인하여 전해액 주입 후 젖화

고분자층을 형성한다. 주입되는 유기 전해액은 유기용매에 리튬포스포헥사플루오라이드(LiPF_6 ; lithiumphospho hexafluoride), 리튬퍼클로레이트(LiClO_4 ; lithiumperchlorate), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF_4 ; lithiumtetrafluoroborate), 리튬트리플루오로메탄설포네이트(LiCF_3SO_3 ; lithiumtrifluoromethanesulfonate)와 같은 리튬염이 용해된 상태이다. 유기용매는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), 혹은 이러한 용매의 조합이 될 수 있다.

<49> 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어져서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

<50> 실시예

<51> 실시예에서 사용한 전기방사장치는 도 1에 도시된 장치를 사용하였는데 구체적인 스펙은 다음과 같다.

<52> 방사용액은 정량펌프가 장착된 정밀이송장치에 의해서 탱크로부터 방사노즐 팩으로 이송된다. 방사노즐 팩은 팁의 내경 0.2mm, 외경 0.4mm, 모세관 길이 10mm인 캐피러리형 노즐이 설

치되어있으며, 노즐 팁간의 간격은 26mm였다. 방사팩 간의 거리는 20cm로 하였다. 방사노즐 팩은 좌우로 분당 6m의 속도로 반복이동한다.

<53> 각 방사노즐 팩은 방사용액이 하전되도록 고전압 발생장치부[DEL Global Technologies, 모델명: RLPS50-300P, 출력전압 50KV, 출력전류 3mA, (+)극성]에 연결되었다. 이때, 인가전압은 20~40kv의 (+)직류전압이다.

<54> 방사노즐 팩 좌우양측으로부터 3cm 떨어진 지점에 두께 0.4mm, 폭 40mm인 알루미늄 금속판으로 이루어진 제트스트림 제어판이 팩과 평행하게 수직방향으로 설치되었다. 이때, 제어판의 하단부의 위치는 노즐 팁 하단부의 위치와 같다. 이러한 제트 스트림 제어판은 방사용액에 인가한 전압과 동일하게 인가되었다.

<55> 또한, 스트림 유도부(6a, 6b)가 토출된 하전 필라멘트 스트림의 좌우양측에 5cm 떨어진 위치에 이격되어 설치되고, 방사노즐팩의 하측 1cm 내지 컬렉터의 상측1cm 범위내에 위치되었다. 컬렉터는 금속벨트(SUS 304)를 채용한 컨베이어로서 접지된 상태이며, 노즐 팁으로부터 20cm 이격된 위치에 설치되었다.

<56> 한편, 도 2는 전술한 전기방사장치의 방사노즐 팩과 컬렉터를 수직으로 연속구성시킨 전기방사장치로서, 폴리올레핀 막의 양면에 웹상의 다공성 막을 직접 형성시키는데 사용되었다.

<57> 제조한 복합막의 물성시험방법은 다음과 같다.

<58> 1. 기공크기

<59> 평균 기공크기(mean flow pore size;MFPS) 및 최대기공크기는 automated capillary flow porometer[PMI(Porous Materials Inc.)사, Model CFP-1200AEL (CFP-34RTF8A-X-6-L4)]를 사용하여 측정하였다. 측정에 사용된 습윤액(wetting fluid)는 갈웁산[galwick acid(표면장력

15.9dynes/cm)]이었다. 어댑터플레이트의 직경은 21mm였으며, wet-up/dry-up방법으로 측정하였다.

<60> 2. SEM

<61> 섬유직경은 SEM(Spectroscan Leica사 Model 440)기기를 사용하여 분석하였다. 배율은 x10k와 x20k로 관찰하였다.

<62> 3. 기계적 특성

<63> 웹상의 다공성 막의 인장강도 및 신도는 인장시험기(Instron사 Model 4201)를 사용하여 측정하였다. 이때, 사용한 load cell의 용량은 2.5kg이었다.

<64> 실시예 1

<65> 강도지지층 역할을 하는 폴리올레핀계 미세다공성 PP 막은 두께 25 μ m, 공극률 55%, 기공 크기 0.209x0.054 μ m, 공기흐름저항값 Gurley 9초, MD방향의 인장강도 1200kg/cm², CD방향의 인장강도 115kg/cm², 수축율 3%의 물성을 갖는 다공성 필름(Celgard사, 상품명 Celgard 2500)을 사용하였다.

<66> 한편, 웹상의 다공성 막은 PVDF[poly(vinylidene fluoride)]계 고분자를 사용하여 전술한 전기방사장치를 이용하여 제조하였다. 즉, PVDF-HFP(88몰%:12몰%)[poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene)] 공중합체[Elf Atochem North America, Inc., 상품명 Kynar Flex 2801:수평균분자량(Mn)=120,000, 중량평균분자량(Mw)=380,000, 비중 1.77g/cc, 용융점 143℃]를 무게비가 7:3인 아세톤(acetone)과 디메틸아세트아미드(DMAc)의 혼합용매에 용해시켜 13중량%의 고분자 용액을 제조하여 전기방사하였다. 이때, 방사노즐당 토출량은 20 μ l/분이었으며, 인가 전압은 28kv였다.

- <67> 컬렉터에 집적된 막은 컬렉터로부터 분리하였으며, 제조된 웹상 다공성 막은 구성섬유의 직경이 70~500nm, 기공도는 80%, MFPS는 1 μ m였다. 두께는 10 μ m였다.
- <68> 웹상의 다공성 막을 전술한 PP 미세다공성 막의 양면에 적층하여 3층 구조물을 구성시킨 후, 온도 140℃, 선형압력 0.5kg/cm, 이송속도 20cm/분의 조건으로 라미네이터(GMP사, 모델: EXCEL AM-655Q)를 통과시켜 웹상의 다공성막이 PP 미세다공성 막의 양면에 접합된 복합막을 제조하였다.
- <69> 제조된 복합막의 총 두께는 33 μ m, 공극률 58%, 평균흐름 기공크기 0.136 μ m, 최대 기공크기 2.65 μ m이며, 기계적 특성은 PP 다공성 필름과 동일한 것으로 나타났다.
- <70> 실시예 2
- <71> 강도지지층 역할을 하는 폴리에틸렌계 미세다공성 PP 막은 두께 25 μ m, 공극률 55%, 기공크기 0.209x0.054 μ m, 공기흐름저항값 Gurley 9초, MD방향의 인장강도 1200kg/cm², CD방향의 인장강도 115kg/cm², 수축율 3%의 물성을 갖는 다공성 필름(Celgard사, 상품명 Celgard 2500)을 사용하였다.
- <72> 한편, 웹상의 다공성 막은 이종의 PVDF계 고분자를 복합방사하여 제조되었다. 즉, 100% PVDF 단독중합체[Elf Atochem North America, Inc., 상품명 Kynar 761]를 아세톤과 디메틸아세트아미드의 무게비 5:5인 혼합용매에 15중량% 용해시킨 고분자 용액과, PVDF-HFP(88mol%:12mol%)[poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene)] 공중합체[Elf Atochem North America, Inc., 상품명 Kynar Flex 2801:수평균분자량(Mn)=120,000, 중량평균분자량(Mw)=380,000, 비중 1.77g/cc, 용융점 143℃]를 아세톤 용매에 13중량% 용해시킨 고분자 용액을 사용하였다. 상기의 고분자 용액은 별도의 방사노즐팩에 공급하여 실시예 1과 동일한

전기방사장치를 사용하여 방사하였었다. 이때, 방사노즐팩 사이의 간격은 20cm였으며, 방사노즐당 20 μ l/분씩 각각 토출하였었다. 인가전압은 100% PVDF 단독 고분자용액의 경우 28kv이고, 88% PVDF 공중합체의 경우 21kv였다. 팁과 컬렉터간의 거리는 20cm였다.

<73> 복합방사하여 컬렉터에 집적된 막은 구성섬유의 직경이 70~700nm였으며, 가는 직경과 굵은 직경이 혼재된 상태를 이룬다. 제조된 막의 두께는 10 μ m였다.

<74> 이렇게 제조한 막은 PP 미세다공성 막(필름)의 양면에 적층하여 3층 구조물을 구성시킨 후, 온도 140℃, 선형 압력 1kg/10cm, 이송속도 20cm/분의 조건으로 라미네이터(GMP사, 모델: EXCEL AM-655Q)를 통과시켜 웹상의 PVDF계 다공성막이 PP 미세다공성 막의 양면에 접합된 복합막을 제조하였었다.

<75> 이렇게 제조된 복합막의 총 두께는 33 μ m, 공극률 60%, MFPS 0.136 μ m, 최대 기공크기 2.65 μ m이며, 기계적 특성은 PP 다공성 필름과 동일한 것으로 나타났다.

<76> 실시예 3

<77> 강도지지층 역할을 하는 폴리올레핀계 미세다공성 PE 막은 두께 21 μ m, 공극률 43%, 기공크기 0.110x0.054 μ m, 공기흐름저항값 Gurley 22초, MD방향의 인장강도 1700kg/cm², CD방향의 인장강도 120kg/cm², 수축율 5%, 용융온도 135℃의 물성을 갖는 다공성 필름(Celgard사, 상품명 Celgard 2730)을 사용하였었다.

<78> 웹상의 다공성 막은 PVDF-HFP(88몰%:12몰%)[poly(vinylidenefluoride-

co-hexafluoro propylene)] 공중합체[Elf Atochem North America, Inc., 상품명 Kynar Flex 2801:수평균분자량(Mn)=120,000, 중량평균분자량(Mw)=380,000, 비중 1.77g/cc, 용융점 143℃]를 아세톤과 디메틸아세트아미드의 무게비 4:6인 혼합용매에 용해시켜 만든 13중량%의 고분자 용액으로 제조하였다.

<79> 전기방사장치는 도 2에 기재된 바와 같이 방사노즐 팩(12)과 컨베이어형 금속(SUS 304) 컬렉터(17)가 수직으로 연속하여 설치되었으며, PE 필름은 컬렉터의 상면에 놓여 컬렉터와 함께 통과하도록 구성되어있다. 방사는 컬렉터의 상면의 PE 필름 위의 양면에 직접 행하였다. 이때, 방사노즐당 토출량은 50 μ l/분, 인가전압은 28kv, 팁과 컬렉터간의 거리는 20cm였다. 상기의 장치를 거쳐 제조된 PE 필름위의 막을 구성하는 필라멘트의 직경은 300~1,000nm였으며, 막의 단면두께는 각각 10 μ m였다.

<80> 상기의 PE 다공성 필름의 양면에 웹상의 다공성 막을 갖는 3층 구조물은 온도 120℃, 선형 압력 1kg/cm, 이송속도 20cm/분의 조건으로 라미네이터(GMP사, 모델: EXCEL AM-655Q)를 통과시켜 서로 접합시키므로써 복합막을 제조하였다.

<81> 이렇게 제조된 복합막의 총 두께는 30 μ m, 공극률 45%, MFPS 0.304 μ m, 최대 기공크기 1.10 μ m이며, 기계적 특성은 PE 다공성 필름과 동일한 것으로 나타났다.

<82> 실시예 4

<83> 강도지지층 역할을 하는 폴리에틸렌계 미세다공성 막은 폴리에틸렌(PE)/폴리프로필렌(PP)/폴리에틸렌(PE)의 다층막으로 이루어진 두께 25 μ m, 공극률 36%, 기공크기 0.05x0.11 μ m, 기계적 방향(MD)의 수축율 5%(90℃, 60min), 공기흐름저항값 Gurley 25초, MD방향의 인장강도

1560kg/cm²(22kpsi), CD방향의 인장강도 135kg/cm²(2kpsi), 용융온도 135℃(PE)/165℃(PP)의 물성을 갖는 다공성 필름(Celgard사, 상품명 Celgard 2300)을 사용하였다.

- <84> 웹상의 다공성 막은 PVDF-HFP(88몰%:12몰%)[poly(vinylidene fluoride-co hexafluoro propylene)] 공중합체[Elf Atochem North America, Inc., 상품명 Kynar Flex 2801:수평균분자량(Mn)=120,000, 중량평균분자량(Mw)=380,000, 비중 1.77g/cc, 용융점 143℃]를 아세톤과 디메틸아세트아미드의 무게비 4:6인 혼합용매에 용해시켜 만든 13중량%의 고분자 용액으로 제조하였다.
- <85> 전기방사장치는 실시예 3과 동일한 장치를 이용하였는데, PP/PE/PP 필름은 컬렉터의 상면로부터 5mm 떨어져 통과하도록 구성되어 있다. 이때, 방사노즐당 토출량은 20μl/분, 인가전압은 28kv, 팁과 컬렉터간의 거리는 20cm였다. 방사는 컬렉터의 상면을 통과하는 PP/PE/PP 필름 위에 직접 행하였으며, 하전 필라멘트는 각 조의 방사노즐팩과 컬렉터를 통과하면서 PP/PE/PP 필름의 양면에 집적되었다. 필름위에 집적된 섬유의 직경은 300~700nm였으며, 막의 단면두께는 각각 5μm였다.
- <86> 이렇게 제조된 3층 구조물은 온도 100℃, 선형 압력 1kg/cm, 이송속도 20cm/분의 조건으로 라미네이터(GMP사, 모델: EXCEL AM-655Q)를 통과시켜 웹상의 PVDF계 다공성 막이 접합된 복합막을 제조하였다.
- <87> 이렇게 제조된 복합막의 총 두께는 30μm, 공극률 37%, MFPS 0.127μm, 최대 기공크기 2.31μm이며, 기계적 특성은 PP/PE/PP 다공성 필름과 동일한 것으로 나타났다.
- <88> 실시예 5

- <89> 강도지지층 역할을 하는 폴리올레핀계 미세다공성 PE 막은 두께 $21\mu\text{m}$, 공극률 43%, 기공 크기 $0.110 \times 0.054\mu\text{m}$, 공기흐름저항값 Gurley 22초, MD방향의 인장강도 $1700\text{kg}/\text{cm}^2$, CD방향의 인장강도 $120\text{kg}/\text{cm}^2$, 수축율 5%, 용융온도 135°C 의 물성을 갖는 다공성 필름(Celgard사, 상품명 Celgard 2730)을 사용하였다.
- <90> 웹상의 다공성 막은 PVDF-HFP(88몰%:12몰%)[poly(vinylidene fluoride-co hexafluoro propylene)] 공중합체[Elf Atochem North America, Inc., 상품명 Kynar Flex 2801:수평균분자량(M_n)=120,000, 중량평균분자량(M_w)=380,000, 비중 $1.77\text{g}/\text{cc}$, 용융점 143°C]를 아세톤과 디메틸아세트아미드의 무게비 6:4인 혼합용매에 용해시켜 만든 13중량%의 고분자 용액으로 제조하였다.
- <91> 전기방사장치는 실시예 1에서 사용한 것과 동일하다. 이때, 방사노즐당 토출량은 $50\mu\text{l}/\text{분}$, 인가전압은 28kV , 팁과 컬렉터간의 거리는 20cm 였다.
- <92> 상기의 장치를 거쳐 제조된 섬유상 다공성 막은 구성섬유의 직경이 $300\sim 1,000\text{nm}$ 였으며, 막의 두께는 $10\mu\text{m}$ 였다.
- <93> 웹상의 다공성 막을 다공성 PE 필름의 양면에 공급, 적층시키고, 적층된 3층 구조물은 온도 100°C , 선형 압력 $1\text{kg}/10\text{cm}$, 이송속도 $20\text{cm}/\text{분}$ 의 조건으로 라미네이터를 통과시켜 웹상의 다공성막이 PE 미세다공성 막에 접합된 복합막을 제조하였다.
- <94> 이렇게 제조된 복합막의 총 두께는 $23\mu\text{m}$, 공극률 43%, MFPS $0.304\mu\text{m}$, 최대 기공크기 $1.10\mu\text{m}$ 이며, 기계적 특성은 PE 다공성 필름과 동일한 것으로 나타났다.
- <95> 실시예 6

<96> 방사조건은 실시예 2와 동일하되, PVDF-HFP 공중합체 대신 PMMA[poly(methyl methacrylate), Mw=120,000]를 사용하여 8:2비율로 복합방사하였다. 이로부터 제조된 웹상의 다공성 막이 PP 미세다공성 막의 양면에 접합된 복합막의 물성은 내부지지층으로 공급한 PP 다공성 필름과 동일한 것으로 나타났다.

<97> 이렇게 제조된 복합막의 총 두께는 $33\mu\text{m}$, 공극률 60%, MFPS $0.136\mu\text{m}$, 최대 기공크기 $2.65\mu\text{m}$ 인 것으로 나타났다.

【발명의 효과】

<98> 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 복합막은 강도지지층으로서 폴리올레핀계 미세다공성 막을 구비하고 그 일면 또는 양면에 기공도가 높은 나노섬유로 이루어진 웹상의 다공성 막이 접합되므로써, 강도가 높고 액체 전해질의 흡수속도가 빠르며, 전해질이 균일하게 확산 침투될 수 있어 전기화학소자의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 복합막의 외부층인 웹상의 다공성 막은 전극 바인더 물질과 결합력이 있는 물질로 형성시 리튬이차전지와 같은 전기화학소자의 전해질 막으로 제공될 때 전지 제조의 공정속도를 증대시킬 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

폴리올레핀계 미세다공성 막; 및

상기 폴리올레핀계 미세다공성 막의 일면 이상에 접합되며, 나노섬유로 이루어진 웹상의 다공성 막;을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 복합막.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 미세다공성 막은 폴리에틸렌계 고분자 또는 폴리에틸렌계 고분자로 이루어진 일층 이상의 막인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 복합막.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 미세다공성 막의 두께는 5 ~ 50 μ m이고, 공극율은 30 ~ 80%인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 복합막.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 나노섬유의 직경이 50 내지 2,000nm인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 복합막.

【청구항 5】

제1항 또는 제4항에 있어서, 상기 나노섬유는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르 프로필렌 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 클로라이드-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리우레탄, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 셀룰로

오스, 셀룰로오스 아세테이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 고분자로 이루어진 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 복합막.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 웹상의 다공성 막의 두께는 $50\mu\text{m}$ 이하이고, 기공도는 60 ~ 95%인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 복합막.

【청구항 7】

제1항 또는 제6항에 있어서, 상기 웹상의 다공성 막은 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , BaTiO_3 , LiO_2 , LiF , LiOH , LiN , BaO , Na_2O , MgO , Li_2CO_3 , LiAlO_3 , PTFE 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 충전재를 함유하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 복합막.

【청구항 8】

(a) 폴리올레핀계 미세다공성 막을 준비하는 단계;

(b) 상기 폴리올레핀계 미세다공성 막의 일면 이상에 나노섬유로 이루어진 웹상의 다공성 막을 적층하는 단계; 및

(c) 상기 (b)단계의 결과물에 소정의 압력과 온도를 가하여 상기 폴리올레핀계 미세다공성 막과 웹상의 다공성 막을 접합시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 전기화학소자용 복합막의 제조방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 (b)단계는 미세다공성 막의 일면에 전기방사법으로 고분자 용액을 직접방사하여 나노섬유로 이루어진 웹상의 다공성 막을 적층시키는 것을 특징으로 하는 제1항의 전기화학소자용 복합막의 제조방법.

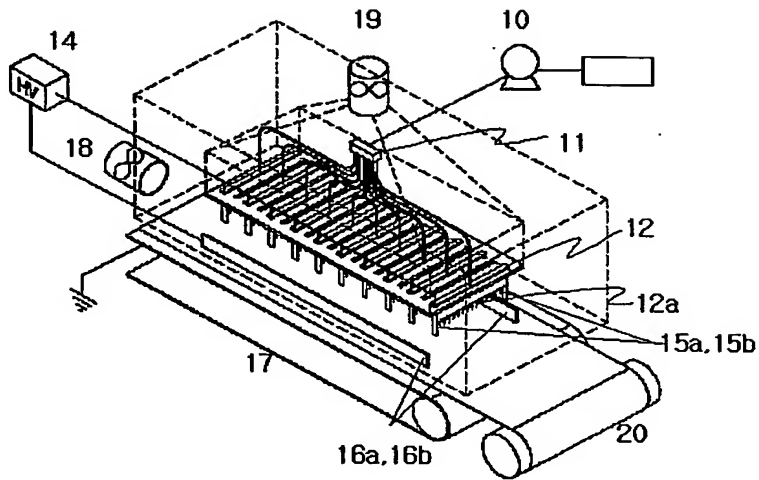
【청구항 10】

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 제1항의 복합막으로 이루어진 전기화학 소자용 전극 구조체; 및

상기 전극 구조체에 함습된 유기 전해액;을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

【도면】

【도 1】



【도 2】

